

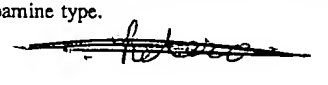
PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international



French only

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C08F 246/00, H05B 33/14, C09K 11/06		A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 99/65961 (43) Date de publication internationale: 23 décembre 1999 (23.12.99)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/01282 (22) Date de dépôt international: 1er juin 1999 (01.06.99) (30) Données relatives à la priorité: 98/07444 12 juin 1998 (12.06.98) FR (71) Déposant: THOMSON-CSF [FR/FR]; 173, boulevard Haussmann, F-75008 Paris (FR). (72) Inventeurs: VERIOT, Gilles; Thomson-CSF Propriété Intellectuelle, Dépt. Brevets, 13, avenue du Président Salvador Allende, F-94117 Arcueil Cedex (FR). VERGNOLLE, Marie; Thomson-CSF Propriété Intellectuelle, Dépt. Brevets, 13, avenue du Président Salvador Allende, F-94117 Arcueil Cedex (FR). (74) Mandataire: THOMSON-CSF; Propriété Intellectuelle, Département Brevets, 13, avenue du Président Salvador Allende, F-94117 Arcueil Cedex (FR).		(81) Etats désignés: JP, KR, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>	
(54) Title: HOLE INJECTOR POLYMERS (54) Titre: POLYMERES INJECTEURS DE TROUS (57) Abstract <p>The invention relates to a new type of material that can be used for visual presentation in electroluminescent displays. The invention consists of straight-chain polymers containing active groups in terms of hole injection in an electroluminescent material. The above-mentioned active groups can be of a monopyrazoline or monoamine type.</p> <p>(57) Abrégé  <p>L'invention concerne un nouveau type de matériaux susceptibles d'être utilisés en visualisation dans des écrans électroluminescents. Il s'agit de polymères à chaînes latérales comportant des groupements actifs en terme d'injection de trous dans un matériau électroluminescent. Ces groupements actifs peuvent être de type monopyrazoline ou de type monoamine.</p></p>			
= ST AVAILABLE COPY			

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brsil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LJ	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

POLYMERES INJECTEURS DE TROUS

L'invention concerne des polymères à chaînes latérales capables d'injecter des trous dans un matériau électroluminescent susceptible d'être utilisé en visualisation.

Le monde de la visualisation est un domaine en perpétuelle mutation, ceci pour satisfaire une attente de plus en plus exigeante. En particulier, il existe une demande croissante d'afficheurs plats, légers, bon marché, consommant peu d'énergie et générant une image lumineuse visible sous un grand angle de vue.

Les tubes à rayons cathodiques souffrent de limitations telles leur encombrement, leur poids, ou encore la difficulté à obtenir par une telle technologie des écrans courbes de forme complexe et de grande dimension.

Les écrans à cristaux liquides quant à eux requièrent une mise en oeuvre relativement complexe (rétroéclairage, couche d'alignement) et ont un angle de vue limité.

Les panneaux à plasma fonctionnent sous des tensions élevées qui augmentent le coût des circuits de commande et doivent être scellés sous vide.

Dans ce contexte, les matériaux organiques électroluminescents offrent un certain nombre d'avantages décisifs qui leur permettraient à plus ou moins long terme de prendre une part de marché importante des systèmes de visualisation. En particulier :

- Ils peuvent conduire aisément à des afficheurs plats et légers puisque le dispositif est assemblé sous forme de couches minces ($< 1 \mu\text{m}$).
- Ils permettent d'accéder à des écrans de grande dimension éventuellement courbes (lorsque le substrat est flexible) et peu coûteux par l'utilisation de polymères déposées par voie humide.
- Ils offrent un excellent angle de vue (émission lambertienne) et leur mise en oeuvre est simple (pas de couche d'alignement, pas de rétroéclairage).
- Ils consomment relativement peu d'énergie et fonctionnent à de faibles tensions de commande ($< 10 \text{ V}$).

- Enfin, ils ne nécessitent pas à priori le développement d'une nouvelle technologie puisqu'il est possible de réutiliser une grande partie des étapes de la réalisation des écrans plats cristal liquide qui relèvent du domaine général de l'électronique grand surface (dépôts sous vide des électrodes, dépôts de films par centrifugation, sérigraphie, matrices de transistors...).

5 L'émission par électroluminescence résulte de la désactivation non thermique d'un exciton formé par la recombinaison au sein même du matériau d'un électron et d'un trou. Le matériau est déposé par sublimation
10 sous vide ou centrifugation entre deux électrodes de nature différente, l'une d'elle étant transparente afin de visualiser l'émission de lumière. L'application d'une tension suffisante aux bornes du dispositif permet le passage du courant qui s'accompagne d'émission de lumière. Les phénomènes mis en jeu au cours des différentes étapes du processus
15 d'émission sont l'injection de charges, le transport des porteurs, la recombinaison et l'émission.

L'étape d'injection des charges est contrôlée par les propriétés oxydo-réductrices de l'anode et de la cathode qui doivent être respectivement un bon oxydant pour injecter des trous et un bon réducteur
20 pour injecter des électrons (voir figure 1). Plus précisément, en assimilant la couche émettrice à un semiconducteur organique caractérisé par sa bande de valence et sa bande de conduction, l'injection de trous sera optimale lorsque le travail d'extraction de l'anode sera énergétiquement proche du haut de la bande valence, c'est à dire de la HOMO (« *Highest Occupied Molecular Orbital* ») ; de même, l'injection d'électrons sera d'autant meilleure
25 que le travail d'extraction de la cathode est énergétiquement proche du bas de la bande de conduction, à savoir de la LUMO (« *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* »).

Les matériaux organiques électroluminescents connus à ce jour
30 sont caractérisés par une LUMO de relativement faible énergie et une HOMO de forte énergie. Par conséquent, la cathode doit être un métal réducteur de faible travail d'extraction (Ca, Mg, In, Sm, Al) et l'anode un oxydant de fort travail d'extraction. La nécessité de disposer d'une électrode transparente est telle que l'oxyde d'Indium dopé à l'Etain est généralement
35 choisi pour réaliser l'anode.

Le transport des charges dans le matériau a lieu par sauts et sous forme de polarons. Lorsque les polarons relatifs à l'électron et au trou se trouvent à une distance telle que l'attraction coulombienne l'emporte sur les autres forces, il y a recombinaison de ces deux charges donnant naissance à un exciton. 25 % des excitons formés sont dans un état de symétrie singulet, 75 % sont dans un état de symétrie triplet. Ces excitons migrent au sein du matériau avant de revenir à l'état fondamental ; seule la désactivation de l'exciton singulet est radiative et conduit à l'émission d'un photon, ce qui limite le rendement d'électroluminescence à $0,25 \eta$ (η étant le rendement de photoluminescence du matériau).

Le rendement énergétique quant à lui est directement lié à la capacité des électrodes à injecter un nombre égal de trous et d'électrons dans le matériau. En effet, lorsque des porteurs majoritaires circulent dans le matériau, ils traversent le dispositif sans se recombiner créant ainsi par effet joule une élévation de température du matériau qui concourt à sa dégradation. Un moyen de résoudre ce problème est d'intercaler entre l'émetteur et les électrodes des couches intermédiaires ayant pour fonction de faciliter l'injection des électrons et de bloquer le passage des trous (voir figure 2) ou bien de faciliter l'injection des trous et de bloquer le passage des électrons (voir figure 3).

Les afficheurs électroluminescents sont le plus souvent construits sur un substrat recouvert d'ITO par dépôt :

- soit du matériau émetteur seul ;
- soit d'une couche injectrice de trous puis d'une couche émettrice ;
- soit d'une couche émettrice puis d'une couche injectrice d'électrons ;
- soit d'une couche injectrice de trous puis d'une couche émettrice puis d'une couche injectrice d'électrons.

Dans le cas de la centrifugation de polymères, il est nécessaire de prendre des précautions particulières, puisque le solvant d'enduction de la couche émettrice ne doit pas dissoudre la couche inférieure injectrice de trous. Il faut en effet dans ce cas rendre insoluble cette couche injectrice de trous.

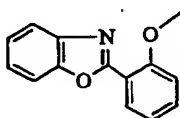
La sublimation de petites molécules offre l'avantage de n'imposer aucune contrainte sur l'empilement des différentes couches de matériaux. L'invention s'inscrit dans ce contexte et propose une nouvelle famille de matériaux, particulièrement adaptés à l'injection de trous à l'intérieur de couches émettrices formées à partir de petites molécules électroluminescentes.

D'une manière générale, il s'agit de polymères comportant des groupements actifs en terme d'injection de trous, de structure simplifiée par rapport à celle de l'art antérieur et notamment celle décrite par la demanderesse dans la demande de brevet publiée 2 757 525.

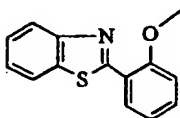
En effet, selon l'art antérieur, la tendance était de transposer les structures de petites molécules connues pour leurs propriétés en tant qu'injectrices de trous, directement sur des chaînes polymériques. L'invention propose des structures de chimie simplifiée et notamment de type monopyrazoline ou monoamine, tout en conservant des propriétés équivalentes à celles obtenues avec les molécules de l'art connu.

Plus précisément, l'invention a pour objet un polymère à chaînes latérales, adaptées à l'injection de trous dans des matériaux électroluminescents, caractérisé en ce qu'il comprend un pourcentage molaire x de chaînes latérales comportant un groupe de type :

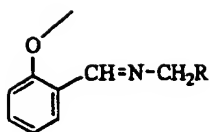
* 2 - (2-hydroxyphenyl)benzoxazole



ou * 2 - (2-hydroxyphenyl benzothiazole)



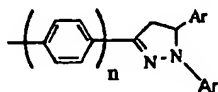
ou * salicylidèneamine



avec R groupement aryle dérivé du benzène, du naphthalène, de l'anthracène, du phénanthrène, du fluorène ou du triphénylène

5

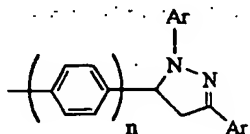
ou *



avec Ar : groupement aryle de type phenyle ou biphenyle

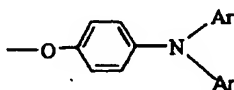
10

ou *



ou *

15



Selon une variante de l'invention, les chaînes latérales sont attachées à une chaîne principale de type polystyrène.

20 Selon une autre variante de l'invention, les chaînes latérales sont attachées à une chaîne principale de type polyacrylate ou de type polyméthacrylate.

L'invention a aussi pour objet un dispositif électroluminescent comprenant une couche de matériau électroluminescent et une couche de matériau injecteur de trous comportant un polymère à chaînes latérales
25 selon l'invention.

L'invention a enfin pour objet un procédé de fabrication d'un dispositif électroluminescent comportant les étapes suivantes :

- le dépôt par centrifugation d'un polymère à chaînes latérales selon l'invention sur un substrat recouvert d'une électrode transparente, pour obtenir un film injecteur de trous ;
- le dépôt par sublimation de petites molécules de matériau électroluminescent à la surface du film injecteur de trous ;
- la réalisation d'une contre électrode à la surface de la couche préalablement formée de matériau électroluminescent.

L'invention sera mieux comprise et d'autres avantages apparaîtront à la lecture de la description qui va suivre donnée à titre non

limitatif et grâce aux figures annexées parmi lesquelles :

- la figure 1 illustre les niveaux d'énergie de la plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO) et de la plus basse orbitale moléculaire vacante (LUMO) d'un matériau électroluminescent ainsi que les travaux d'extraction de l'anode et de la cathode ;
- la figure 2 illustre les niveaux d'énergie correspondant à un système bicouche constitué d'un film injecteur de trous (HTL) et d'un film électroluminescent ;
- la figure 3 illustre les niveaux d'énergie correspondant à un système bicouche formé par un film électroluminescent et un film injecteur d'électrons ;
- la figure 4 illustre un exemple de schéma réactionnel permettant d'obtenir un polymère selon l'invention à chaîne principale de type styrène ;
- la figure 5 illustre un exemple de schéma réactionnel permettant d'obtenir un polymère selon l'invention à chaîne principale de type polyacrylate ou polyméthacrylate ;
- la figure 6 illustre une structure de dispositif électroluminescent utilisant un polymère selon l'invention pour injecter des trous dans une couche de matériau électroluminescent ;
- la figure 7 illustre le schéma réactionnel de synthèse d'un groupement injecteur de trous de type salicylidène amine ;
- la figure 8 illustre un premier exemple de schéma réactionnel de synthèse d'un précurseur d'un groupement injecteur de trous de type salicylidène amine ;

- la figure 9 illustre un second exemple de schéma réactionnel de synthèse d'un précurseur d'un groupement injecteur de trous de type salicydène amine ;
- la figure 10 illustre le schéma réactionnel de la synthèse d'un groupement injecteur de trous de type pyrazoline ;
- la figure 11 illustre le schéma réactionnel de la synthèse d'un premier exemple de polymérisation selon l'invention ;
- la figure 12 illustre le schéma réactionnel de la synthèse d'un second exemple de polymère selon l'invention.

10 Selon une première variante de l'invention, la chaîne principale des polymères à chaînes latérales peut être de type polystyrène.

La figure 4 illustre un exemple de synthèse permettant d'élaborer un tel polymère. Plus précisément, on peut procéder à la condensation du motif injecteur de trous et référencé



sur le 4-chlorométhylstyrène en présence de méthanolate de sodium dans la diméthylformamide suivi d'une polymérisation initiée à l'azobisisobutyronitrile du monomère obtenu en présence d'une quantité de styrène variant de 0 à 50 % en mole dans la diméthylformamide.

20 Selon une seconde variante de l'invention, la chaîne principale des polymères à chaînes latérales peut être de type polyacrylate ou polyméthacrylate.

La figure 5 illustre un exemple de synthèse permettant d'élaborer de tels polymères. On peut ainsi procéder à la condensation d'un motif injecteur de trous référencé



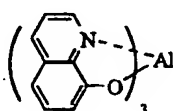
sur le chlorure d'acryloyle ou de méthacryloyle en présence de Et_3N dans le 1,3 diméthyl-3,4,5,6 tétrahydro-2(1H) pyrimidone suivi d'une polymérisation initiée à l'azobisisobutyronitrile du monomère obtenu en présence d'une quantité d'acrylate de méthyle ou de méthacrylate de méthyle variant de 0 à 50 % en mole dans la diméthylformamide.

30 De manière générale, les polymères selon l'invention présentent une excellente solubilité dans les solvants organiques classiques et peuvent donc facilement être mis en solution pour être déposés par centrifugation sur un substrat, en vue de réaliser un dispositif électroluminescent. La structure

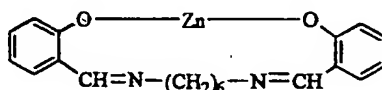
35

d'un tel dispositif peut être celle illustrée en figure 6 dans laquelle le polymère injecteur de trous 3 est déposé par centrifugation sur un substrat de verre 1 recouvert d'une couche conductrice d'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) 2. L'élément émetteur est un matériau électroluminescent de faible masse moléculaire pouvant être déposé par sublimation sous vide 4. Selon la couleur d'émission, il peut s'agir :

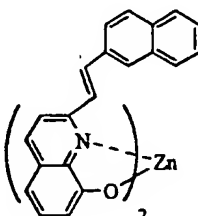
- pour émettre dans le vert :
du tris (8-hydroxyquinolinate d'aluminium)



- pour émettre dans le bleu
d'un complexe de zinc dérivé du bis(2-salicylidèneamino)hexane



- pour émettre dans le orange, du bis(2-naphtylidène-8-hydroxyquinolinate) de zinc

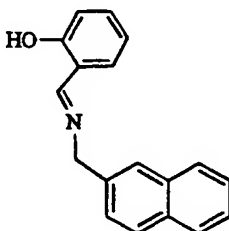


L'évaporation finale d'une électrode de calcium 5 a lieu sous vide.

Nous allons décrire ci-après des exemples de synthèse de groupements injecteurs de trous, de précurseurs de groupements injecteurs de trous ainsi que deux exemples de polymères à chaînes latérales selon l'invention.

Exemple 1

Synthèse du salicylidène aminométhylnaphtalène, illustrée en figure 7



5

A une solution de 2 g (12,34 mmol) de naphthalène-2-aminométhyl dans 80 ml de méthanol, on ajoute 1.35 ml (12,67 mmol) d'aldéhyde salicylique. Le mélange est agité pendant 15 minutes à température ambiante. Le précipité est essoré sur fritté sous vide, lavé au méthanol puis

laissé à l'air. On obtient 2 g d'un solide jaune analytiquement pur.

Rendement : 62 %

15 **Exemple 2 :**

Synthèse du 9-aminométhylphénanthrène illustrée en figure 8

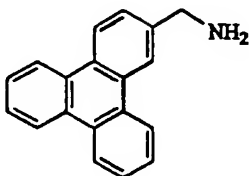
A une solution refroidie à -78 °C contenant 0,5 g (2,5 mmol) de 9-cyanophénanthrène dissous dans 75 ml de tétrahydrofurane, on ajoute 16 ml (16 mmol) d'une solution molaire de diborane dans le tétrahydrofurane. Le mélange est lentement remonté à température ambiante, agité pendant 1 nuit puis traité par 50 ml d'une solution 2M d'acide chlorhydrique. Le tétrahydrofurane est ensuite évaporé, le résidu est redissous dans 50 ml de dichlorométhane et acidifié par 2 ml d'acide chlorhydrique concentré. Le précipité obtenu est essoré sur fritté sous vide, repris dans 50 ml de dichlorométhane et traité par 50 ml d'une solution 2M de soude. La phase organique est séparée, lavée 2 fois par 50 ml d'eau distillée, séchée sur sulfate de magnésium, filtrée puis concentrée à l'évaporateur rotatif. On obtient 0,5 g d'un solide analytiquement pure.

30 *Rendement : 73 %*

Point de fusion : 109 °C

Exemple 3

Synthèse de l'aminométhyltriphénylène, illustrée en figure 9



5

L'aminométhyltriphénylène est obtenu en 5 étapes à partir du triphénylène.

10

Synthèse du triphénylène-2-carboxaldéhyde

A une solution refroidie à 0 °C contenant 1 g (4,38 mmol) de triphénylène et 3,3 g (17,4 mmol) de chlorure de Titane fraîchement distillé dans 75 ml de dichlorométhane sec, on ajoute goutte à goutte 5 g (43,4 mmol) de bis(chlorométhyl) éther. Le mélange est agité à température ambiante pendant 6 heures puis hydrolysé lentement par 100 ml d'une solution 2M d'acide chlorhydrique. La phase organique est récupérée, lavée par 2 fois 100 ml de la solution 2M d'acide chlorhydrique, lavée par fractions de 100 ml d'eau distillée jusqu'à neutralité, séchée sur sulfate de magnésium puis concentrée à l'évaporateur rotatif. Le produit brut est recristallisé à chaud dans un mélange dichlorométhane/hexane. On obtient 0,88 g d'un solide brun/orange analytiquement pur.

15

20

Rendement : 78 %

Point de fusion : 148 °C

25

Synthèse du 2-(hydroxyméthyl)triphénylène

A une solution de 0,5 g (1,95 mmol) de triphénylène-2-carboxaldéhyde dans 75 ml de tétrahydrofurane sec refroidi à 0 °C, on ajoute 3 ml (3 mmol) d'une solution molaire de complexe borane-tétrahydrofurane. La solution est agitée pendant 2 heures à température ambiante puis hydrolysée par 75 ml d'une solution molaire de soude. La phase organique est récupérée, lavée par fractions de 50 ml d'eau distillée jusqu'à neutralité, séchée sur sulfate de magnésium puis concentrée à

30

l'évaporateur rotatif. Le produit brut est trituré dans du dichlorométhane. On obtient après essorage sur fritté, 0,47 g d'un solide analytiquement pur.

Rendement : 93 %

Point de fusion : 152 °C

5

Synthèse du 2-(bromométhyl)triphénylène

A une solution de 0,5 g (1,94 mmol) de 2-(hydroxyméthyl)triphénylène dans 75 ml de toluène, on ajoute 0,79 g (2,9 mmol) d'une solution molaire de tribromure de phosphore. La solution est agitée pendant 2 heures à 50 °C puis neutralisée par 75 ml d'une solution molaire de soude. La phase organique est récupérée, lavée par fractions de 50 ml d'eau distillée jusqu'à neutralité, séchée sur sulfate de magnésium puis concentrée à l'évaporateur rotatif. On obtient après essorage sur fritté, 0,59 g d'un solide blanc analytiquement pur.

15 *Rendement : 94 %*

Point de fusion : 137 °C

Synthèse du 2-(phthalimidométhyl)triphénylène

A une solution de 0,5 g (1,56 mmol) de 2-(bromométhyl)triphénylène dans 25 ml de diméthylformamide, on ajoute 0,32 g (1,72 mmol) de phthalimide de potassium. La solution est agitée pendant 1 nuit à 40 °C puis concentrée à l'évaporateur rotatif. Le résidu est dissous dans 50 ml de dichlorométhane lavée par 3 fois 50 ml d'une solution 0,1M de soude, lavée par fractions de 50 ml d'eau distillée jusqu'à neutralité, séchée sur sulfate de magnésium puis concentrée à l'évaporateur rotatif. On obtient 0,6 g d'un solide blanc analytiquement pur.

25

Rendement : 100 %

Point de fusion : 213 °C

30 *Synthèse du 2-(aminométhyl)triphénylène*

A une solution contenant 0,5 g (1,29 mmol) de 2-(phthalimidométhyl) triphénylène dans 50 ml d'éthanol, on ajoute 0,32 g (6,46 mmol) d'hydrazine monohydrate. La solution est portée à reflux pendant 2 heures, traitée par 0,5 ml d'acide chlorhydrique concentré, de nouveau portée à reflux pendant 2 heures puis concentrée à l'évaporateur rotatif. Le résidu est repris par 50 ml de dichlorométhane et 50 ml d'eau distillée. La phase organique est récupérée, lavée par 2 fois 50 ml d'eau distillée puis de nouveau acidifiée par 1 ml d'acide chlorhydrique concentré. Le solide jaune

35

obtenu est repris par 50 ml de dichlorométhane puis basifié 50 ml d'une solution molaire de soude. La phase organique est ensuite séparée, lavée par fractions de 50 ml d'eau distillée jusqu'à neutralité, séchée sur sulfate de magnésium puis concentrée à l'évaporateur rotatif. On obtient 0,35 g d'une

5 huile analytiquement pure.

Rendement : 94 %

Exemple 4 illustré en figure 10

10 *Synthèse du 1,3-diphényl-5-(4-hydroxyphényl)-2-pyrazoline*

La 1,3-diphényl-5-(4-hydroxyphényl)-2-pyrazoline est préparée en 3 étapes à partir du 4-hydroxybenzaldéhyde.

15 *Synthèse du 4-(*t*-butyldiphénylsilyloxy)benzaldéhyde*

A une solution contenant 5g (40,9 mmol) de 4-hydroxybenzaldéhyde dissous dans 45 ml de diméthylformamide, on ajoute 5 g (73,4 mmol) d'imidazole et 14 g (50,9 mmol) de *t*-butylchlorodiphénylsilane. le mélange est agité pendant 72 heures à
20 température ambiante puis traité par 150 ml d'une solution aqueuse d'hydrogénocarbonate de sodium à 5%. Les produits de la réaction sont extraits par 3 fois 100 ml d'hexane. Les 3 phases organiques réunies sont lavées par 3 fois 25 ml d'eau desionisée, séchées sur sulfate de sodium puis concentrées à l'évaporateur rotatif. On obtient une huile visqueuse que l'on
25 reprend par 20 ml d'un mélange 1:1méthanol/dichlorométhane. La solution est alors concentrée jusqu'à début de précipitation puis placée au réfrigérateur pendant quelques heures. le précipité formé est essoré sur fritté sous vide puis séché à l'air. On obtient 11 g d'une poudre analytiquement pure.

30 *Rendement : 74,5 %*

Synthèse de la 4-hydroxyphényl-phényl chalcone

A une solution de 5 g (13,9 mmol) de 4-(*t*-butyldiphénylsilyloxy)benzaldéhyde dans 50 ml d'éthanol à 95 °, on ajoute
35 1,62 ml (13,9 mmol) d'acétophénone préalablement distillée sur chlorure de calcium et 720 mg (13,3 mmol) de méthylate de sodium. Le mélange est agité pendant 4 jours à température ambiante puis traité pendant 2 jours par 50 ml d'une solution molaire d'acide chlorhydrique. Le précipité est essoré

sur fritté sous vide, recristallisé à chaud dans le toluène puis laissé séché à l'air. On obtient 1,2g de produit analytiquement pur.

Rendement : 50 %

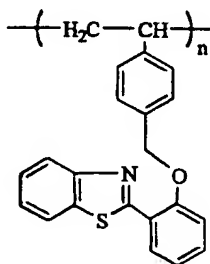
5 *Synthèse de la 1,3-diphényl-5-(4-hydroxyphényl)-2-pyrazoline*

A une suspension de 1 g (2,15 mmol) de 4-hydroxyphényl-phényl chalcone dans 30 ml d'acide acétique, on ajoute 3 ml de phénylhydrazine. Le mélange est porté à reflux sous argon pendant 24 heures. progressivement, la cétone de départ se solubilise avec coloration rouge de la solution puis un solide jaune précipite. Le précipité est essoré sur fritté sous vide, lavé abondamment puis digéré à chaud dans l'éthanol 95° puis laissé séché à l'air. On obtient 1,25 g d'un solide analytiquement pur.

Rendement : 90 %

15 Exemple 5

Synthèse du poly (4-(2-(2benzothiazoyl)) phényloxy-méthyl)styrène illustrée en figure 11



20

Le polymère est obtenu en deux étapes à partir du 2-(2-hydroxyphényl)-benzothiazole et du 4-chlorométhylstyrène.

25

Synthèse du 4-(2-(2-benzothiazoyl))phényloxométhyl)styrène

A une solution de 1 g (4,40 mmol) de 2-(2-hydroxyphényl)benzothiazole dans 10 ml de diméthylformamide distillée, on ajoute 0,72 g (12,44 mmol) de méthylate de sodium. Le mélange est agité pendant une demi heure à température ambiante puis on ajoute 0,55 ml (4,58 mmol) de chlorométhylstyrène distillé et on porte à 70 °C pendant 24 heures. Après retour à température ambiante, le mélange est jeté dans 20 ml

30

d'eau désionisée puis trituré jusqu'à obtenir un solide blanchâtre. Ce produit brut essoré sur fritté sous vide est purifié par chromatographie sur une colonne de silice en éluant avec un mélange dichlorométhane-éther de pétrole 50:50. Les fractions contenant le produit pur sont réunies et

5 concentrées à l'évaporateur rotatif. on obtient une huile qui cristallise après trituration dans de l'éther de pétrole. On obtient après essorage sur fritté sous vide et séchage à l'air jusqu'à poids constant 1g de produit pur.

Rendement : 69 %

10

Synthèse du polymère

Dans une ampoule préscellée, on introduit 1 g de (1,46 mmol) de 4-(2-(2-benzothiazoyl))phényloxométhyl)styrène, 5 ml de diméthylformamide distillé et 4,8 mg (29,3 mmol) d'AIBN. La solution est dégazée trois fois sous

15 vide puis l'ampoule est scellée sous vide et on porte à 60 °C pendant 24 °C. Après retour à température ambiante, l'ampoule est ouverte et on précipite le polymère trois fois dans le méthanol. On obtient 1 g de produit pur.

Rendement : 100 %

Transition vitreuse : 119 °C

20

Une diode électroluminescente bicouche a été réalisée en utilisant le polymère décrit précédemment comme injecteur de trous et le tris (8-hydroxyquinolate) d'aluminium comme émetteur.

Exemple 6,

25

Synthèse du poly (méthacryloyloxybenzylidènenaphtylméthylamine) illustré en figure 12

Le poly (méthacryloyloxybenzylidènenaphtylméthylamine) est

30 préparé en 2 étapes à partir du chlorure de méthacryloyle et du 2-hydroxybenzylidènenaphtylméthylamine.

Synthèse du méthacryloyloxybenzylidènenaphtylméthylamine

5 g (19,13 mmol) de 4-hydroxybenzylidènenaphtylméthylamine

35 sont dissous dans 100 ml de DMPU portés à 100 °C. On ajoute 6,5 ml (46,6 mmol) de triéthylamine puis goutte à goutte 4 ml (40,9 mmol) de chlorure de méthacryloyle distillée. Après retour à température ambiante, le mélange est agité pendant 18 heures à température ambiante, le chlorhydrate de

- triéthylamine précipite progressivement. Le mélange est ensuite jeté dans 200 ml d'eau distillée. Le précipité est essoré sur fritté sous vide, lavé par 200 ml d'eau distillée puis 300 ml d'hexane et laissé sécher à l'air. Le produit brut est purifié par chromatographie sur silice en éluant avec un
- 5 mélange dichlorométhane/hexane 1:1. Les fractions contenant le produit pur sont réunies puis concentrées à l'évaporateur rotatif. On obtient 3 g d'un solide analytiquement pur.

Rendement : 47 %

10 *Synthèse du poly (méthacryloyloxybenzylidènenaphtylméthylamine)*

Dans une ampoule préscellée, on introduit 1 g (3,03 mmol) de méthacryloyloxybenzylidène-naphtylméthylamine, 5 ml de diméthylformamide distillé et 5 mg (30,3 µg) d'AIBN. La solution dégazée trois fois sous vide puis l'ampoule est scellée sous vide. On porte à 60 °C pendant 24 heures.

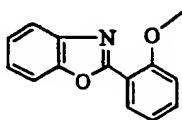
- 15 Après retour à température ambiante, l'ampoule est ouverte et on précipite le polymère trois fois dans le méthanol. On obtient 0,9 g de produit pur.

Rendement : 90 %

REVENDEICATIONS

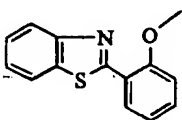
1. Polymère à chaînes latérales, adaptées à l'injection de trous dans des matériaux électroluminescents, caractérisé en ce qu'il comprend un pourcentage molaire x de chaînes latérales comportant un groupe de type :

5 * 2 - (2-hydroxyphenyl)benzoxazole

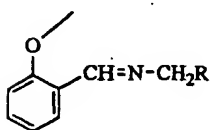


ou * 2 - (2-hydroxyphenyl benzothiazole)

10



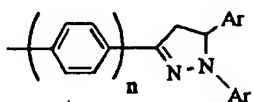
ou * salicylidèneamine



15

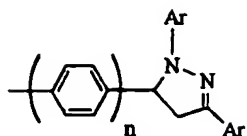
avec R groupement aryle dérivé du benzène, du naphtalène, de l'anthracène, du phénanthrène, du fluorène ou du triphénylène

20 ou *



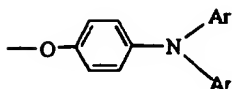
avec Ar : groupement aryle de type phenyle ou biphenyle

ou *



ou *

5



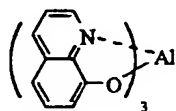
2. Polymère à chaînes latérales selon la revendication 1, caractérisé en ce que les chaînes latérales sont attachées à une chaîne principale de type polystyrène.

3. Polymère à chaînes latérales selon la revendication 1, caractérisé en ce que les chaînes latérales sont attachées à une chaîne principale de type polyacrylate ou polyméthacrylate.

4. Polymère à chaînes latérales selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le pourcentage molaire x est compris entre 0,5 et 1.

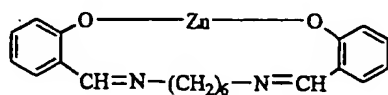
5. Dispositif électroluminescent comprenant une couche de matériau injecteur de trous et une couche de matériau électroluminescent caractérisé en ce que le matériau injecteur de trous comprend un polymère à chaîne latérale selon l'une des revendications 1 à 4.

6. Dispositif électroluminescent selon la revendication 5, caractérisé en ce que le matériau électroluminescent est de type :

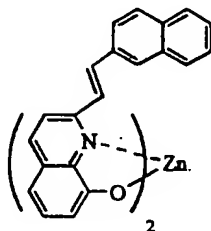


25

7. Dispositif électroluminescent selon la revendication 5, caractérisé en ce que le matériau électroluminescent est de type



8. Dispositif électroluminescent selon la revendication 5, caractérisé en ce que le matériau électroluminescent est de type :



5

9. Procédé de fabrication d'un dispositif électroluminescent selon l'une des revendications 5 à 8, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

10

- le dépôt par centrifugation d'un polymère à chaînes latérales selon l'une des revendications 1 à 4, sur un substrat recouvert d'une électrode transparente pour obtenir un film injecteur de trous ;

15

- le dépôt par sublimation de petites molécules de matériau électroluminescent à la surface du film injecteur de trous ;
- la réalisation d'une contre électrode à la surface de la couche préalablement formée de matériau électroluminescent.

20

1/6

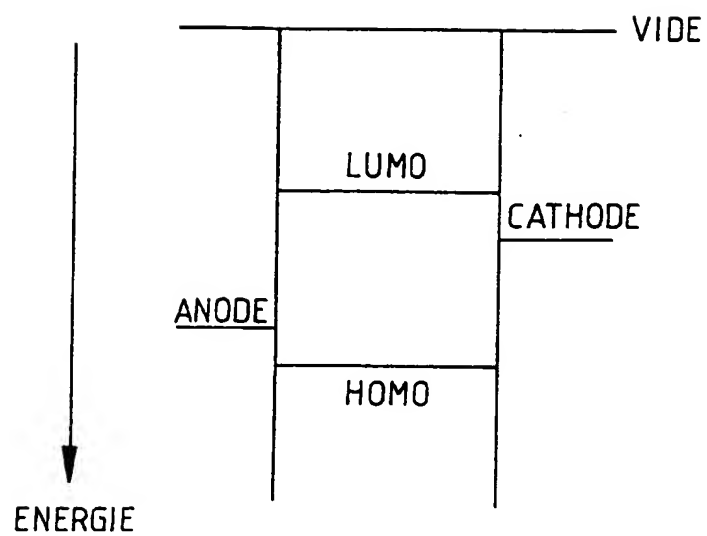


FIG.1

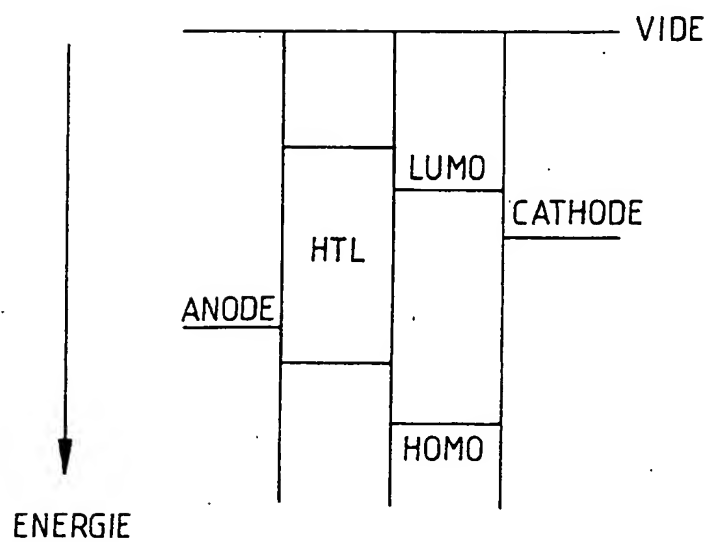


FIG.2

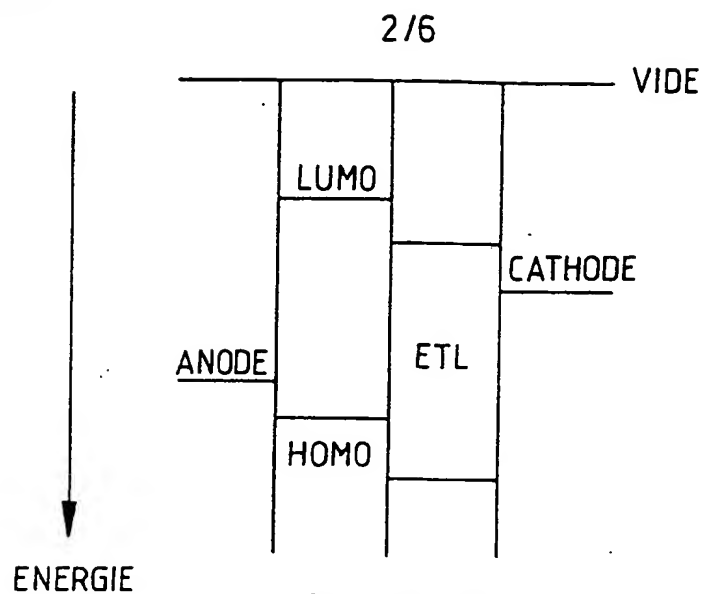


FIG. 3

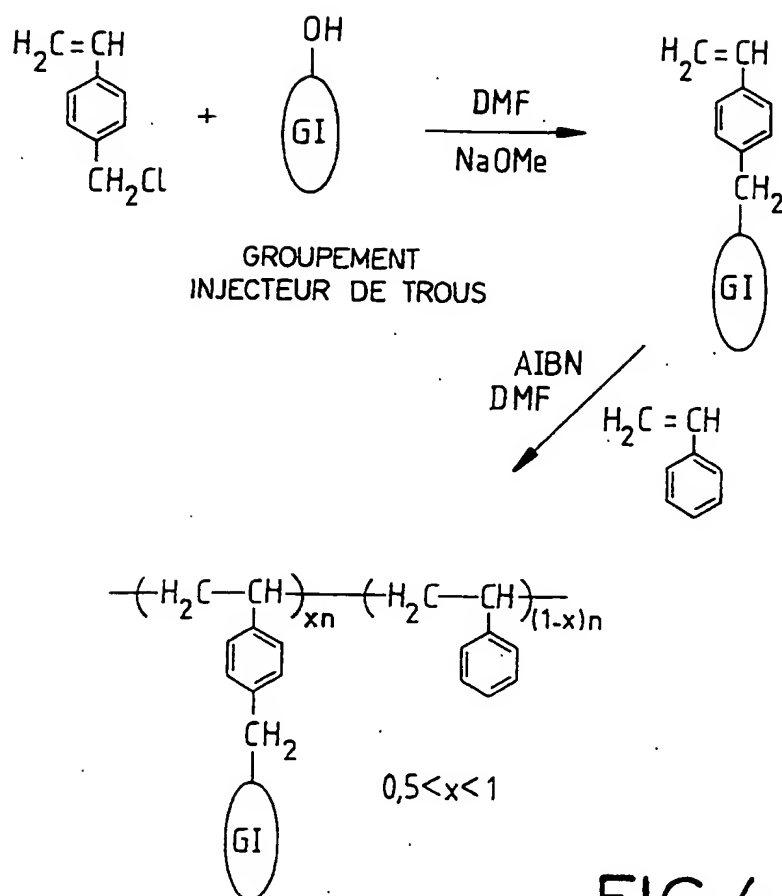


FIG. 4

3/6

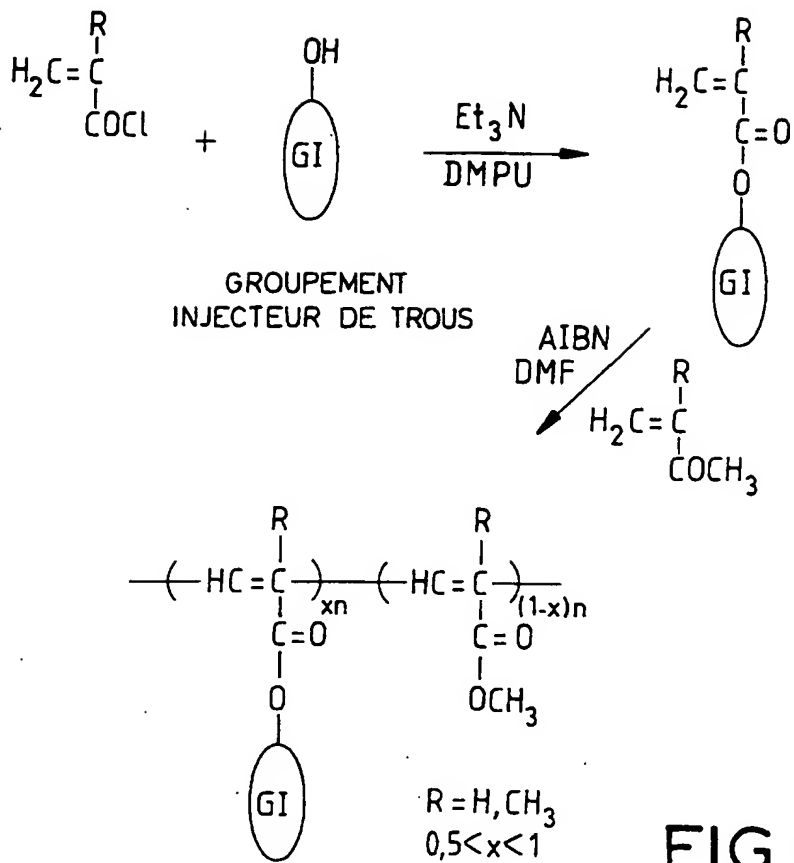


FIG.5

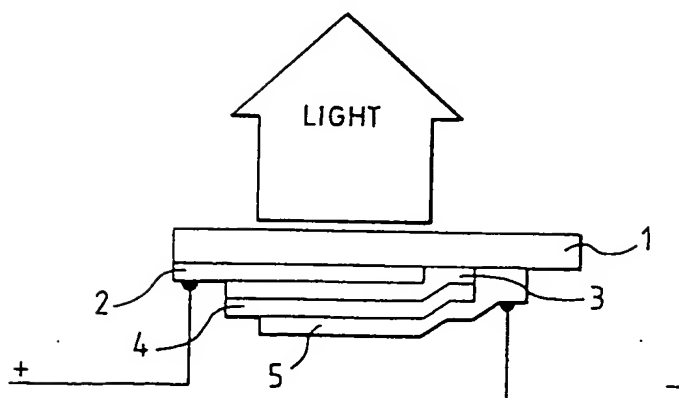


FIG.6

4/6

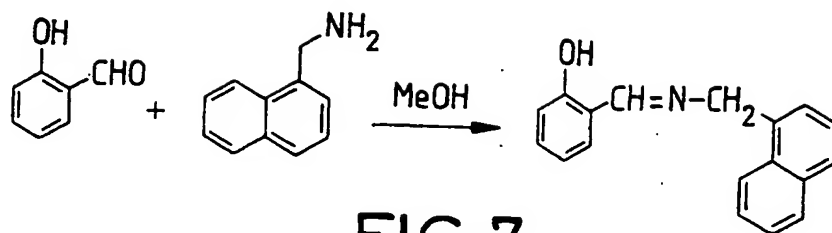


FIG. 7

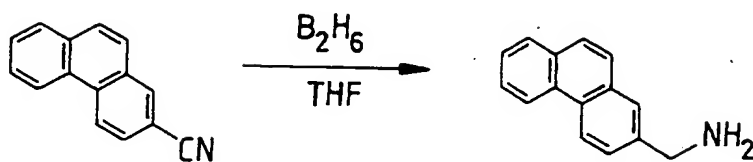


FIG. 8

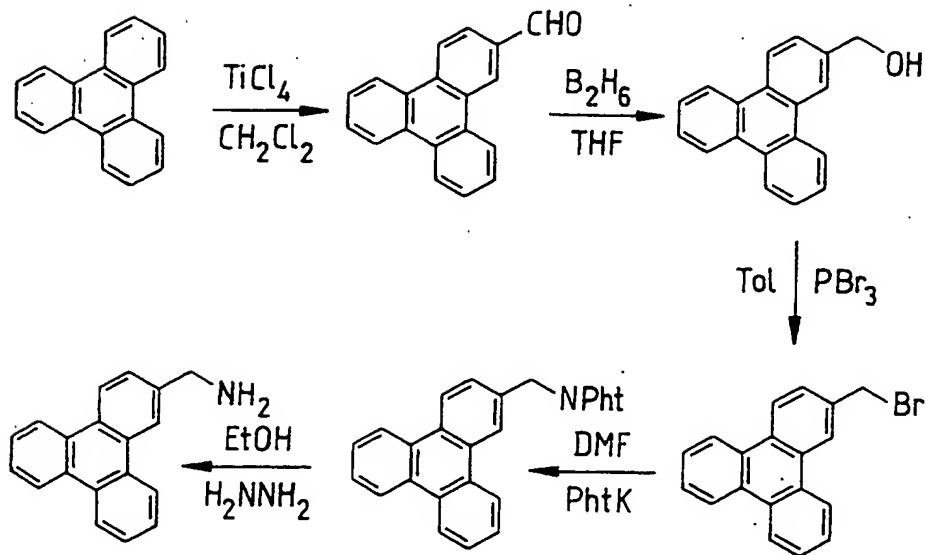
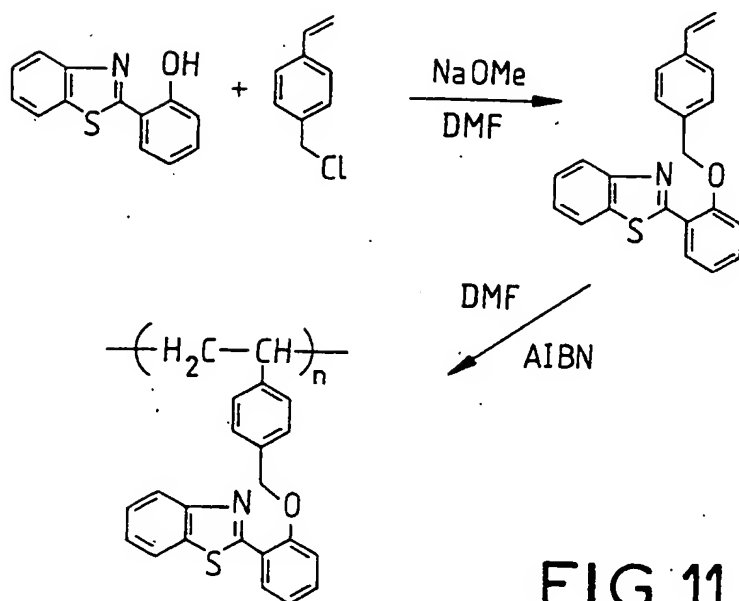
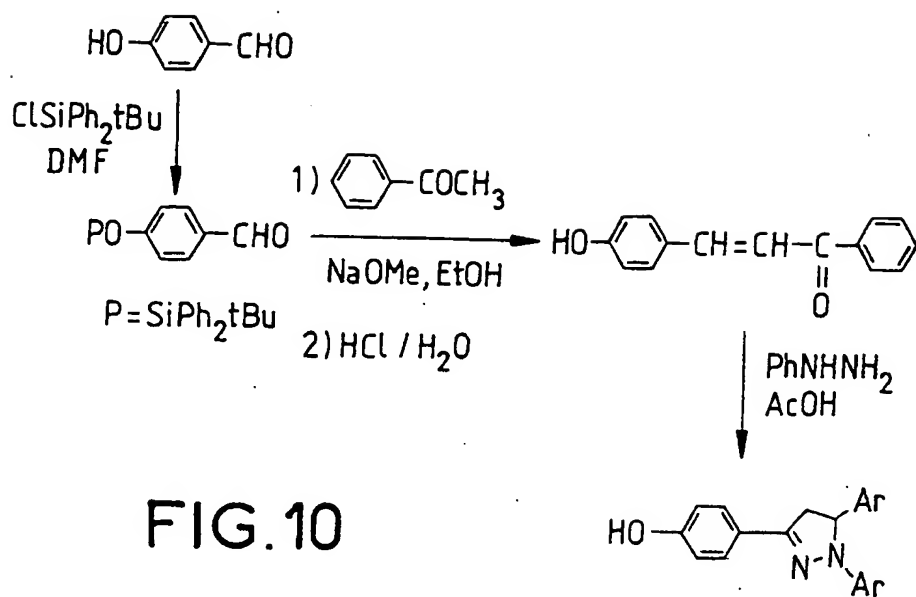


FIG. 9

5/6



6/6

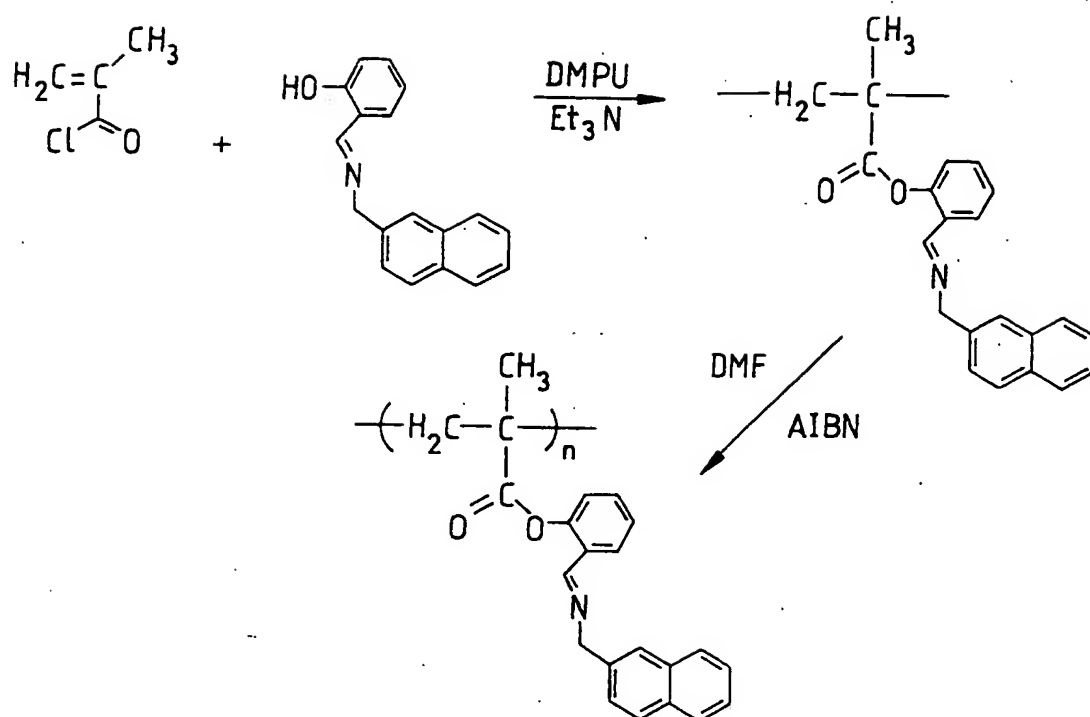


FIG.12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 99/01282

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08F246/00 H05B33/14 C09K11/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08F H05B C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 757 525 A (THOMSON CSF S.A.) 26 June 1998 (1998-06-26) cited in the application	
A	EP 0 652 273 A (SHINKO ELECTRIC IND. CO. LTD.) 10 May 1995 (1995-05-10)	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 August 1999

Date of mailing of the international search report

19/08/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cauwenberg, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 99/01282

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2757525 A	26-06-1998	EP 0850960 A	01-07-1998
		JP 10195131 A	28-07-1998
EP 652273 A	10-05-1995	JP 7133483 A	23-05-1995
		DE 69408511 D	19-03-1998
		DE 69408511 T	02-07-1998
		HK 1005914 A	29-01-1999
		KR 146019 B	01-08-1998
		US 5858560 A	12-01-1999

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

nde internationale No
PCT/FR 99/01282

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 6 C08F246/00 H05B33/14 C09K11/06		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 6 C08F H05B C09K		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 2 757 525 A (THOMSON CSF S.A.) 26 juin 1998 (1998-06-26) cité dans la demande ---	
A	EP 0 652 273 A (SHINKO ELECTRIC IND. CO. LTD.) 10 mai 1995 (1995-05-10) -----	
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent		
"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date		
"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)		
"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens		
"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		
"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention		
"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément		
"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier.		
"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 6 août 1999		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 19/08/1999
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Cauwenberg, C

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relat. aux membres de familles de brevets

C 1de internationale No

PCT/FR 99/01282

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2757525 A	26-06-1998	EP 0850960 A	01-07-1998
		JP 10195131 A	28-07-1998
EP 652273 A	10-05-1995	JP 7133483 A	23-05-1995
		DE 69408511 D	19-03-1998
		DE 69408511 T	02-07-1998
		HK 1005914 A	29-01-1999
		KR 146019 B	01-08-1998
		US 5858560 A	12-01-1999